

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-255491

(43)Date of publication of application : 05.10.1993

(51)Int.Cl.

C08G 63/183  
B29C 49/08  
B29C 55/02  
C08G 63/78  
C08J 5/18  
// B29K 67:00  
B29L 7:00  
B29L 22:00  
C08L 67:00

(21)Application number : 04-179977

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 07.07.1992

(72)Inventor : TANAKA KATSUJI  
MATSUMOTO KAZUSHI  
HIRAHARA TAKUJI  
KIDAI OSAMU

(30)Priority

Priority number : 03174132  
03324865

Priority date : 15.07.1991  
09.12.1991

Priority country : JP

JP

(54) COPOYLESTER AND HOLLOW VESSEL AND DRAWN FILM THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a copolyester little in cyclic trimer as a by-product, excellent in formability, heat resistance and mechanical strength, made from a component comprising terephthalic acid and a small amount of isophthalic acid and a second component comprising ethylene glycol and a small amount of diethylene glycol.

CONSTITUTION: The objective copolyester having the above-mentioned advantages can be obtained by esterification between (A) a dicarboxylic acid component predominant in terephthalic acid and containing 0.5-3.0mol% of isophthalic acid and (B) a diol component predominant in ethylene glycol and containing 1.0-2.5mol% of diethylene glycol at 250° C for one hour followed by adding phosphoric acid and germanium dioxide to the system, gradually raising reaction temperature from 250° C to 280° C along with gradual pressure reduction from atmospheric pressures and carrying out polycondensation at a pressure of 0.5mmHg for 3hr. This copolyester has the following characteristics: (1) intrinsic viscosity: 0.60-1.50dl/g; (2) terminal carboxyl group concentration:  $\leq 18\text{eq./t}$ ; and (3) cyclic trimer content:  $\leq 0.40\text{wt.}\%$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.06.1999

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3072939  
[Date of registration] 02.06.2000  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-11615  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 15.07.1999  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3072939号

(P3072939)

(45) 発行日 平成12年 8 月 7 日 (2000. 8. 7)

(24) 登録日 平成12年 6 月 2 日 (2000. 6. 2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
C 0 8 G 63/183		C 0 8 G 63/183
B 2 9 C 49/08		B 2 9 C 49/08
55/02		55/02
C 0 8 G 63/78		C 0 8 G 63/78
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18 C F D

請求項の数 8 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-179977	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
(22) 出願日	平成 4 年 7 月 7 日 (1992. 7. 7)	(72) 発明者	田中 克二 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内
(65) 公開番号	特開平5-255491	(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 曉司
(43) 公開日	平成 5 年 10 月 5 日 (1993. 10. 5)		
審査請求日	平成 8 年 6 月 24 日 (1996. 6. 24)		
審判番号	平11-11615		
審判請求日	平成11年 7 月 15 日 (1999. 7. 15)		
(31) 優先権主張番号	特願平3-174132	合議体	
(32) 優先日	平成 3 年 7 月 15 日 (1991. 7. 15)	審判長	永田 雅博
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	審判官	關 政立
(31) 優先権主張番号	特願平3-324865	審判官	竹之内 秀明
(32) 優先日	平成 3 年 12 月 9 日 (1991. 12. 9)	審判官	石井 あき子
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	審判官	大橋 良三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合ポリエステルならびにそれより成る中空容器および延伸フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とする共重合ポリエステルであって、(1) ジカルボン酸成分としてイソフタル酸が 0. 5～3. 0 モル%、(2) ジオール成分としてジエチレングリコールが 1. 0～2. 5 モル%、(3) 極限粘度が 0. 60～1. 50 dl/g、(4) 末端カルボキシル基の濃度が 18 eq/ton 以下、(5) 環状 3 量体の含有量が 0. 40 重量%以下、であることを特徴とする共重合ポリエステル。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の共重合ポリエステルであって、総末端基に対する末端カルボキシル基の割合が 7～25 当量%であることを特徴とする共重合ポリエステル。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の共重合ポリエステルで

あって、環状 3 量体の含有量が 0. 35 重量%以下であることを特徴とする共重合ポリエステル。

【請求項 4】 ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とし、(1) ジカルボン酸成分としてイソフタル酸が 0. 5～3. 0 モル%、(2) ジオール成分としてジエチレングリコールが 1. 0～2. 5 モル%、(6) 極限粘度が 0. 50～0. 70 dl/g、(7) 末端カルボキシル基の濃度が 15～30 eq/ton、であるブレポリマーを固相重合することにより製造された

(1) ジカルボン酸成分としてイソフタル酸が 0. 5～3. 0 モル%、(2) ジオール成分としてジエチレングリコールが 1. 0～2. 5 モル%、(3) 極限粘度が 0. 60～1. 50 dl/g、(4) 末端カルボキシル基の濃度が 18 eq/ton 以下、(5) 環状 3 量体の

含有量が0.40重量%以下、であることを特徴とする共重合ポリエステル。

【請求項5】 総末端基に対する末端カルボキシル基の割合が10～25当量%であるブレポリマーを固相重合することにより製造される請求項4に記載の共重合ポリエステル。

【請求項6】 ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とする共重合ポリエステルであって、(1)ジカルボン酸成分としてイソフタル酸が0.5～3.0モル%、(2)ジオール成分としてジエチレングリコールが1.0～2.5モル%、(3)極限粘度が0.60～1.50dl/g、(4)末端カルボキシル基の濃度が18eq/ton以下、(5)環状3量体の含有量が0.40重量%以下、であることを特徴とする共重合ポリエステルを射出成形または押出成形して成るブリフォームを、二軸延伸ブロー成形して成る該共重合ポリエステル製中空容器。

【請求項7】 ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とする共重合ポリエステルであって、(1)ジカルボン酸成分としてイソフタル酸が0.5～3.0モル%、(2)ジオール成分としてジエチレングリコールが1.0～2.5モル%、(3)極限粘度が0.60～1.50dl/g、(4)末端カルボキシル基の濃度が18eq/ton以下、(5)環状3量体の含有量が0.40重量%以下、であることを特徴とする共重合ポリエステルを射出成形または押出成形して成る該共重合ポリエステル製シート状物。

【請求項8】 請求項7に記載のシート状物を、少なくとも一方向に延伸して成る該共重合ポリエステル製延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ボトル、フィルム、シートなどに有用な共重合ポリエステルに関する。詳しくは、オリゴマー含量が少なく、成形時のオリゴマー副生量も少ないために、成形時に金型などの汚染を起こしにくいのみならず、成形時の生産性、耐熱性、機械的強度などに優れた成形体を供しえる、製造時の生産性に優れた共重合ポリエステルおよびその成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」という。）は機械的強度、化学的安定性、透明性、衛生性などに優れており、また軽量、安価であるために、各種のシート、容器として幅広く包装材料に用いられ、特に、炭酸飲料、果汁飲料、液体調味料、食用油、酒、ワイン用の容器としての伸びが著しい。

【0003】このようなPETは、例えば、ボトルの場合、射出成形機で中空成形体用のブリフォームを成形し、このブリフォームを所定形状の金型内で延伸ブロー

する。また、果汁飲料のように熱充填を必要とする内容液の場合には、そのブロー金型中、あるいは別途設けた金型中でさらに、熱固定してボトルに成形されるのが一般的である。

【0004】しかし、成形に用いる従来のPETチップ中には、オリゴマーが、主成分の環状3量体の量として、熔融重合チップで通常1～2重量%、固相重合チップでも通常0.5～1.0重量%含有されており、これらオリゴマー類が、成形時に金型などの装置類に付着し、汚染する。この金型などの汚染は、成形品の表面肌荒れや白化などの原因となる。そこで、金型などを頻繁に清掃する必要がある。

【0005】そこで、従来、固相重合時間を延長したり、触媒量を多くして、低オリゴマー化が試みられているが、このような方法によるオリゴマーの低減には限度があり、かつ、経済的な方法ではない。一方、PETに類似した性質を有する共重合ポリエステル、例えば、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸とイソフタル酸を用いた共重合ポリエステルや、ジオール成分としてエチレングリコールとジエチレングリコールを用いた共重合ポリエステルなども多く知られている。しかしながら、オリゴマー量がある程度以下に低減され、かつ、PETと同等ないしはそれ以上の物性を有する共重合ポリエステルは具体的には知られていなかった。また、PETに少量のイソフタル酸を共重合することで、熔融重合、およびさらに固相重合して得られる共重合ポリエステルのオリゴマー含量が、ホモPETに比較して低減化されることも明らかではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、オリゴマー含量が少なく、成形時のオリゴマーの副生も少ないために、成形時に金型などの汚染を起こしにくい上、従来のPETと同等以上の耐熱性を有し、さらに固相重合時の重合速度およびオリゴマー低減化速度が速いために生産性が高い共重合ポリエステルを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、従来のPETに少量のイソフタル酸単位およびジエチレングリコール単位が含まれた特定の物性範囲の共重合ポリエステルを見だし、本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、以下の共重合ポリエステル、およびそれからなる成形体に関する。

【0008】ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とする共重合ポリエステルであって、(1)ジカルボン酸成分としてイソフタル酸が0.5～3.0モル%、(2)ジオール成分としてジエチレングリコールが1.0～2.5モル%、(3)極限粘度が0.60～1.50dl/g

g、(4)末端カルボキシル基の濃度が $18\text{eq}/\text{ton}$ 以下、(5)環状3量体の含有量が0.40重量%以下、であることを特徴とする共重合ポリエステル。

【0009】上記の共重合ポリエステルの製造方法としては、以下のプレポリマーを固相重合する方法が好適である。ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とし、(1)ジカルボン酸成分としてイソフタル酸が0.5~3.0モル%、(2)ジオール成分としてジエチレングリコールが1.0~2.5モル%、(6)極限粘度が0.50~0.70dl/g、(7)末端カルボキシル基の濃度が $15\sim30\text{eq}/\text{ton}$ 、であるプレポリマー。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の共重合ポリエステルは、主成分のテレフタル酸、エチレングリコールについては、公知のPETで用いられる原料を用いればよい。イソフタル酸単位の原料としては、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジエチルなどのエステル類、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-メチルイソフタル酸などのアルキル、アルコキシ、アリアル、アラルキル、ハロゲンなどの核置換体、5-スルホニルイソフタル酸およびそのナトリウム塩などが挙げられるが、これらのうち、イソフタル酸またはイソフタル酸ジメチルエステルが特に好ましい。

【0011】また、ジエチレングリコール(以下、「DEG」という。)については、重合反応中にエチレングリコールより一部副生してくるため、DEGまたはそのエステル形成性誘導体の所定量を重合原料として用いる場合のほか、反応条件、添加剤などを適宜選択することのみでDEG成分の含有量を制御することができる。特に、本発明の共重合ポリエステルの場合、イソフタル酸(以下、「IPA」という)を添加した効果によって、熔融重合温度を下げることができ、DEG副生量を低く抑えることが容易である。また、添加剤としては、例えば、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加し、DEGの生成を抑制することができる。一方、硫酸などの無機酸を重合原料中に少量添加すれば、DEGの生成を促進し、含有量を増加させることもできる。これらのDEGの生成量をコントロールする添加剤は、必要ならば、通常、全重合原料の0.001~10重量%、好ましくは、0.005~1重量%の範囲で使用してもよい。

【0012】本発明の共重合ポリエステルは、全ジカルボン酸成分中のIPAの割合が、0.5~3.0モル%、好ましくは1.0~2.5モル%の範囲であり、かつ、全ジオール成分中のDEGの割合が、1.0~2.5モル%、好ましくは1.2~2.3モル%の範囲である。

5モル%、好ましくは1.2~2.3モル%の範囲である。該範囲に満たない場合には、本発明の共重合ポリエステルの製造する際の固相重合工程でのオリゴマー低減速度が遅い上、成形時に金型に付着するオリゴマーの低減効果が少なく、従来のPET以上の優位性が認められない。一方、該範囲を越える場合には、成形体の耐熱性が低下傾向となり、また延伸成形体をヒートセットした場合の熱固定効果による耐熱性の向上度も小さいため、好ましくない。特に、IPAの量が10モル%を超える場合には、共重合ポリエステル自身のガラス転移温度の低下が著しく、耐熱性がかなり低下する上、IPA由来のオリゴマーの生成が顕著となるので好ましくない。

【0013】本発明の共重合ポリエステルの極限粘度は、フェノール/テトラクロロエタン(重量比1/1)の混合溶媒中で30℃で測定して、0.60~1.50dl/g、好ましくは0.65~1.20dl/g、さらに好ましくは0.70~1.00dl/gの範囲である。0.60dl/g未満では、得られた共重合ポリエステルの成形品となした場合に、実用上の十分な強度を持ち得ない。また、1.50dl/gを越える場合は、熔融粘度が高くなりすぎ、射出、押出成形時、成形機内での剪断発熱が大きくなるため、一旦低減化したオリゴマーが再度、多量に発生するため、結果的には、金型などの汚染改良が認められず、好ましくない。

【0014】本発明の共重合ポリエステルのオリゴマー含量については、オリゴマーの主成分である環状3量体の含有量として、0.40重量%以下、好ましくは0.35重量%以下、好ましくは0.32重量%以下、さらに好ましくは0.30重量%以下である。環状3量体の含有量が0.40重量%以下である該共重合ポリエステルの成形に供することで、金型等の汚染の改善が認められる。一般に、環状3量体の含有量が少なれば少ないほど、金型などの汚染は改善される。例えば、環状3量体の含有量が0.35重量%を越える場合でも、0.40重量%程度では十分とはいえないものの、かなりの汚染の改善が見られ、0.50重量%以上では顕著に汚染が認められる。金型等の汚染の改善に対しては、環状3量体の含有量が0.40重量%以下であるかどうか、ひとつの目安となる。

【0015】さらに、金型の汚染割合は、成形体の環状3量体の含有量と密接な関係があり、成形体の環状3量体の含有量が、0.40重量%以下ではほぼ十分な金型汚染の改善が見られ、特に0.35重量%以下では金型汚染の改善効果が極めて大きい。0.45重量%程度では十分とはいえないものの、かなりの汚染の改善が見られ、0.55重量%以上では顕著に汚染が認められる。金型等の汚染の改善に対しては、成形体の環状3量体の含有量が0.45重量%以下であるかどうか、目安としうるものである。

【0016】また、本発明の共重合ポリエステルは、四塩化炭素／*n*-ヘプタンの混合溶媒を用いた密度勾配管により、25℃で測定した場合に、通常1.37 g/cm<sup>3</sup>以上、好ましくは1.38 g/cm<sup>3</sup>以上、さらに好ましくは1.39 g/cm<sup>3</sup>以上であることが望ましい。密度が1.37 g/cm<sup>3</sup>未満の場合には、共重合ポリエステルの非晶分率が高く、固相重合や熱処理が不十分のためにオリゴマーが十分に低減化されていない傾向がある。

【0017】本発明の共重合ポリエステルにおいては、10 末端カルボキシル基の濃度（以下、「AV」という）は、18 eq/ton以下、好ましくは16 eq/ton以下、さらに好ましくは15 eq/ton以下である。固相重合時に効率良くオリゴマー含有量が低減化された共重合ポリエステルは、AVがこの範囲にあり、さらに、AVがこの範囲にある場合、本発明の共重合ポリエステルの成形時に金型などに付着するオリゴマーの低減効果がより大きくなり、耐湿性、熱安定性などが向上するため一層好ましい。AVが該範囲を越える場合には、成形時に金型などに付着するオリゴマーの低減効果が少なくなり、耐湿性、熱安定性なども低下するため好ましくない。本発明の共重合ポリエステルの製造において、固相重合に供される共重合ポリエステルの、特に「ブレポリマー」と言う。本発明の共重合ポリエステルのAVは、ブレポリマーのAV、ブレポリマーの調湿条件、結晶化条件および固相重合条件などにより抑制される。例えば、ブレポリマーの調湿、結晶化および固相重合などの各工程の温度、時間や圧力などを変えることでAVを制御できる。その他の例を具体的に示せば、ブレポリマーのAVを低くしたり、ブレポリマーの調湿時に、30 含浸させる水分量を少なくすることで結晶化工程や固相重合工程での加水分解を抑えたり、固相重合時に使用する不活性気流中のエチレングリコール濃度を高めたりすることにより、本発明の共重合ポリエステルのAVを低くすることができる。また、ブレポリマーのAVを高くしたり、ブレポリマーの調湿時に含浸させる水分量を多くしたり、結晶化を水蒸気導入下で行うなどして、結晶化工程や固相重合工程での加水分解を促進させたり、固相重合時に使用する不活性気流中のエチレングリコール濃度を低めたりすることにより、本発明の共重合ポリエステルのAVを高くすることができる。

【0018】本発明の共重合ポリエステルにおいて、総末端基に対する末端カルボキシル基の割合（以下、「AV/TEV」という）は、通常7～25当量%、好ましくは8～20当量%、さらに好ましくは10～18当量%であることが望ましい。AV/TEVが該範囲にある場合には、その製造において固相重合速度やオリゴマーの低減化速度が速く、生産性が一層向上する上、成形時のオリゴマー副生量の低減化がさらに達成されるため、より良好である。このAV/TEVは、上述のAVと同様

な方法により制御することができる。

【0019】一般にPETを固相重合して製造する場合には、生産性を高めるべく、短時間で目標とする極限粘度とするために、固相重合速度（単位時間あたりの極限粘度の上昇量）ができる限り速くなるように固相重合条件を設定する。PETに関する固相重合速度と、AVおよびAV/TEVとの間には、密接な関係があることが従来からよく知られており、一般的には、AVが同じであれば、AV/TEVが30～35当量%程度である場合に、固相重合速度が最も速くなる固相重合速度を最も速くするのに最適なAVは、極限粘度と、AV/TEVの最適値とにより、自動的に定めることができる。

【0020】したがって、一般的には、AVおよびAV/TEVが、固相重合速度が最も速くなるような最適値となるような条件で固相重合を行うのが望ましいため、従来一般のホモPETやIPA少量共重合PETの固相重合品では、通常、AVは20～35 eq/ton程度、AV/TEVは25～40当量%程度の範囲にある。

【0021】これに対し、固相重合におけるオリゴマーの低減化速度については、本発明者らが鋭意検討した結果、AVが低いほど、またAV/TEVが低いほど、言い換えれば、末端ヒドロキシ基の濃度が高いほど、速くなることが判明した。したがって、本発明の共重合ポリエステルの固相重合により製造する際、使用するブレポリマーにあっては、オリゴマーの低減化の面からは、できる限りAVおよびAV/TEVを低くしておくことが望ましい。しかし、前述の通り、固相重合速度に関しては、AVおよびAV/TEVの最適値が存在するため、30 固相重合速度とオリゴマー低減化速度の両方が良好となるように、AVおよびAV/TEVを設定する必要があるが、IPAを少量共重合した効果により、ホモPETに比較して固相重合速度が基本的に速いため、AVおよびAV/TEVを極端に低くしない限り、AVおよびAV/TEVを低くして固相重合速度を少々遅くしても、一般のホモPETとほぼ同程度の固相重合速度を有している。さらに、固相重合して得られる本発明の共重合ポリエステルについては、既に目標とする極限粘度を有しており、再度固相重合に供する必要がないため、AVおよびAV/TEVが極端に低いものであっても構わず、40 逆にその方が耐加水分解性が向上するためにかえって好ましい。

【0022】本発明の共重合ポリエステルにゲルマニウム原子が含有される場合、その含有量は、通常30～60重量ppm、好ましくは35～55重量ppm、さらに好ましくは40～50重量ppmであることが望ましい。一方、アンチモン原子が含有される場合、その含有量は、通常150～300重量ppm、好ましくは170～280重量ppm、さらに好ましくは200～250重量ppmであることが望ましい。本発明の共重合ポ

リエステルでは、ホモPETと比較した場合、同量のゲルマニウム原子またはアンチモン原子を含有するならば、その製造において同程度のオリゴマー含量まで低減化するのに必要な固相重合時間が短くて済み、固相重合速度も速いために生産性が優れている上、成形時のオリゴマーの副生量も少なく、金型汚染の改良効果が大きくなっている。しかし、ゲルマニウム原子やアンチモン原子の含有量は、多ければ多いほど、本発明の共重合ポリエステル製造において、オリゴマー低減化速度が速く、固相重合速度も速くなり、生産性が向上するが、成形時のオリゴマーの副生量が多くなる傾向がある。逆に、ゲルマニウム原子やアンチモン原子の含有量が少なければ少ないほど、成形時のオリゴマーの副生量は少なくなるが、本発明の共重合ポリエステルの製造時の生産性が低下してしまう傾向がある。ゲルマニウム原子やアンチモン原子の含有量が上記範囲にある場合には、本発明の共重合ポリエステルの製造における生産性、および成形時のオリゴマー副生量の低減化の両方が大きく向上するため、一層良好である。なお、このゲルマニウム原子やアンチモン原子は、後述する本発明の共重合ポリエステルの重合触媒として用いられるゲルマニウム化合物またはアンチモン化合物に由来のものが、ポリマー中に

取り込まれたものである。  
 【0023】本発明の共重合ポリエステルの熱特性としては、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が通常72～82℃、好ましくは74～82℃、さらに好ましくは75～82℃の範囲にあり、かつ、低温結晶化ピーク温度(T<sub>c</sub>)が通常130～210℃、好ましくは150～205℃、さらに好ましくは160～200℃の範囲にあることが望ましい。これらT<sub>g</sub>およびT<sub>c</sub>は、示差走査型熱量計(以下、「DSC」という)で、共重合ポリエステル試料5mgを室温から昇温速度20℃/分で285℃まで昇温し、続けて280℃で3分間溶融保持した後、該試料を速やかに外部に取り出すと同時に液体窒素に漬け、1分間保持した後、室温で30分間～1時間放置し、室温になった試料を装置にもどして、再度、室温から昇温速度20℃/分で昇温して測定した際の熱量曲線でのガラス転移による比熱変化挙動および結晶化による発熱挙動から求められる。詳しくは、T<sub>g</sub>は、ガラス転移による比熱変化の中間点での接線と比熱変化前の点での接線との交点の温度であり、T<sub>c</sub>は、結晶化による発熱ピークにおいて単位時間あたりの発熱量が最大となる温度である。T<sub>g</sub>、T<sub>c</sub>が、上述の範囲にある場合には、通常の成形材料として適当な結晶性を得たり、延伸後、熱固定して得られる成形品の耐熱性をホモPETと同等ないしはそれ以上にすることが容易である。

【0024】本発明の共重合ポリエステルの射出成形または押出成形してなる成形体の熱特性としては、上記と同様にしてDSCを用いて測定したT<sub>g</sub>が通常72～82℃、好ましくは74～82℃、さらに好ましくは75

～82℃の範囲にあり、かつ、T<sub>c</sub>が通常130～180℃、好ましくは130～170℃、さらに好ましくは135～165℃の範囲にあることが望ましい。T<sub>g</sub>、T<sub>c</sub>が、この範囲にある場合には、通常の成形体として適当な結晶性を有し、さらに延伸後、熱固定して得られる成形品の耐熱性をホモPETと同等ないしはそれ以上にすることが容易である。なお、本共重合ポリエステルおよびその成形品において、通常、T<sub>c</sub>は、成形品の方が低くなる傾向が認められる。この現象は、成形時の剪断履歴が成形品に残っており、上記DSCによる285℃、3分間程度の溶融操作では完全には消滅しないことを示しているものと考えられる。

【0025】さらに、本発明の共重合ポリエステルのアセトアルデヒドの含有量については、通常7重量ppm以下、好ましくは5重量ppm以下、さらに好ましくは3重量ppm以下であることが望ましい。アセトアルデヒドの含有量が該範囲にある場合には、本発明の共重合ポリエステルの成形品となした場合、例えば、ボトルなどの食品容器では、アセトアルデヒドに由来する悪臭や異臭がなく、また、内容物の風味や香りの変化が認められないため、非常に好ましい。

【0026】以上の本発明の共重合ポリエステルのPETについて従来から公知の方法に準じ、溶融重合およびそれに引き続く固相重合を行うことにより製造される。以下、製造方法について詳細に述べる。溶融重合法としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸およびエチレングリコールを用いて加圧下で直接エステル化反応を行った後、さらに昇温するとともに次第に減圧とし重縮合反応させる方法がある。あるいは、テレフタル酸のエステル誘導体、例えば、テレフタル酸ジメチルエステルと、イソフタル酸ジメチルエステル、およびエチレングリコールを用いてエステル交換反応を行い、その後、得られた反応物をさらに重縮合することで製造できる。これらの溶融重合反応において、イソフタル酸成分は、エステル化反応、エステル交換反応、または重縮合反応初期の任意の時期に加えることができる。例えば、あらかじめ、テレフタル酸エステル誘導体とエチレングリコールのエステル交換反応を行い、そのエステル交換反応物にイソフタル酸を加えて重縮合してもよい。このような重縮合反応は、1段階で行っても、複数段階に分けて行ってもよい。複数段階で行う場合、重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度が通常250～290℃、好ましくは260～280℃であり、圧力が通常500～20mmHg、好ましくは200～30mmHgであり、また最終段階の重縮合反応の温度が通常265～300℃、好ましくは270～295℃であり、圧力が通常10～0.1mmHg、好ましくは5～0.5mmHgである。

【0027】重縮合反応を2段階で実施する場合には、第1段階目および第2段階目の重縮合反応条件はそれぞれ上

11

記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段階目から最終段階目の反応条件との間の条件である。例えば、重縮合反応が3段階で実施される場合には、第2段階目の重縮合反応の反応温度は通常260～295℃、好ましくは270～285℃であり、圧力は通常50～2mmHg、好ましくは40～5mmHgの範囲である。これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度は特に制限はないが、各段階における極限粘度の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましく、さらに最終段階目の重縮合反応器から得られるプレポリマーの極限粘度は、通常0.45～0.80dl/g、好ましくは0.50～0.70dl/g、さらに好ましくは0.50～0.65dl/gである。プレポリマーの極限粘度が、該範囲以下では、チップ化が困難となり、また、該範囲以上では、反応缶からのプレポリマーの抜き出しが行いにくい上、固相重合に供した場合のオリゴマーの低減効果が少なくなる。通常、プレポリマーは、溶融状態からストランド状に抜き出し、次いで粒状のチップに切断する。

【0028】このような粒状のチップは、通常2.0～5mm、好ましくは2.2～4.0mmの平均粒径を有することが望ましい。以上のエステル化反応、エステル交換反応および重縮合反応では、エステル化触媒、エステル交換触媒、重縮合触媒、安定剤などの必要量を使用することが好ましい。

【0029】エステル化触媒は、使用するテレフタル酸およびイソフタル酸がエステル化反応の自己触媒となるため、特に使用する必要はないが、必要とあらば、例えば、少量の無機酸などを用いることができる。エステル交換触媒としては、一般的にPETに用いられる公知の化合物、例えば、カルシウム、チタン、マンガン、亜鉛、ナトリウムおよびリチウム化合物などの1種以上を用いることができるが、透明性の観点からマンガン化合物が特に好ましい。

【0030】重縮合触媒としては、一般的にPETに用いられる公知の化合物、例えば、ゲルマニウム、アンチモン、チタンおよびコバルト化合物などの1種以上を用いることができるが、好ましくはゲルマニウムまたはアンチモンの化合物を使用する。さらに、得られる共重合ポリエステルを非常に重視する場合においては、より好ましくはゲルマニウム化合物を使用する。ゲルマニウムまたはアンチモンの化合物としては、それらの酸化物、無機酸塩、有機酸塩、ハロゲン化物、硫化物などが例示される。

【0031】触媒量は、エステル交換触媒および重縮合触媒とも、金属量として、全重合原料中、通常5～2000重量ppm、好ましくは10～500重量ppmの範囲で用いられる。特に、ゲルマニウム化合物を用いる場合、その使用量は、製造するプレポリマーまたは固相重合後の共重合ポリエステル中に、ゲルマニウム原子の

12

含有量が、通常10～100ppm、好ましくは30～60重量ppm、より好ましくは35～55重量ppm、さらに好ましくは40～50重量ppmの範囲となるような適当量を使用するのが望ましい。また、アンチモン化合物を用いる場合、その使用量は、製造するプレポリマーまたは固相重合後の共重合ポリエステル中に、アンチモン原子の含有量が、通常150～300重量ppm、好ましくは170～280重量ppm、さらに好ましくは200～250重量ppmの範囲となるような適当量を使用するのが望ましい。ゲルマニウム原子やアンチモン原子の含有量が上記範囲にある場合には、プレポリマーを固相重合して共重合ポリエステルを製造する際のオリゴマーの低減化速度や固相重合速度、および成形時のオリゴマー副生量の低減化が一層大きくなるため、より良好である。該範囲を満足するために、例えば、二酸化ゲルマニウムを使用する場合には、通常、対ポリマーで50～300重量ppm程度の二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモンを使用する場合には、通常、対ポリマーで180～1000重量ppm程度の三酸化アンチモンが溶融重合時に使用されるが、別途、重合時の温度、圧力、重合時間およびエステル化反応物のジカルボン酸成分とグリコール成分との比率などによってもその含有量を制御することができる。

【0032】安定剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類、メチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェートなどの酸性リン酸エステル、およびリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸などのリン化合物が好ましい。安定剤は、安定剤中のリン原子の重量として、全重合原料中、通常10～1000重量ppm、好ましくは20～200重量ppmの範囲で用いられる。特に、重縮合触媒としてゲルマニウム化合物を使用する場合には、プレポリマーおよび固相重合後の共重合ポリエステル中に含有されるリン原子が、併せて含有されるゲルマニウム原子に対して重量比で、通常0.3～1.5倍、好ましくは0.4～1.0倍の範囲となるように使用するのが望ましい。リン原子の含有量がこの範囲にある場合には、プレポリマーおよびそれを固相重合して得られる共重合ポリエステルの熱安定性が良い他、プレポリマーを固相重合して共重合ポリエステルを製造する際のオリゴマーの低減化速度が一層大きくなるため、より好ましい。

【0033】さらに、前述した本発明の構成要件を逸脱しない限りにおいては、テレフタル酸、イソフタル酸以

40

50



外のジカルボン酸成分、およびエチレングリコール、ジエチレングリコール以外のジオール成分を少量含んでもよい。これらのジカルボン酸成分としては、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸、および、これらの構造異性体、マロン酸、コハク酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸、オキシ酸またはその誘導体としては、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル類、グリコール酸などが挙げられる。また、ジオール成分としては、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノールのような脂環式グリコール、更にはビスフェノールA、ビスフェノールSなどの芳香族ジヒドロキシ化合物誘導体を挙げることができる。

【0034】以上、熔融重合により製造されるブレポリマーの組成（構成単位）、およびゲルマニウム原子、アンチモン原子、リン原子などの含有量は、該ブレポリマーを固相重合に供して得られる本発明の共重合ポリエステルと実質的に同一であるが、より詳細には、これらゲルマニウム原子、アンチモン原子、リン原子などの含有量は、固相重合時の条件、例えば、温度、時間、圧力や不活性気体流量などの条件によっては、ブレポリマーのこれら各原子の含有量に対して、それぞれ0~10%程度の量が固相重合中に減少する場合がある。

【0035】ブレポリマーのAVについては、通常10~40eq/ton、好ましくは15~30eq/ton、さらに好ましくは18~25eq/tonの範囲にあることが望ましい。AVが該範囲にある場合には、該ブレポリマーを固相重合に供した際の固相重合速度が速く、オリゴマーの低減効果が大きい。一方、該範囲を越える場合には、固相重合に供した場合のオリゴマーの低減効果が少ないことがある。

【0036】さらに、ブレポリマーのAV/TEVは、通常10~25当量%、好ましくは12~22当量%、さらに好ましくは14~20当量%の範囲にあることが望ましい。総末端基に対する末端カルボキシル基の割合が該範囲にある場合には、該ブレポリマーを固相重合に供した際の固相重合速度やオリゴマーの低減化速度が速く、生産性が一層良好な上、成形時のオリゴマー副生量の低減化がさらに達成されるため、より良好である。

【0037】これらブレポリマーのAVおよびAV/TEVの制御は、従来からPETの熔融重合で行われているAVおよびAV/TEVの制御法、例えば、エステル化反応時の最終エステル化率、エステル交換反応や重縮

合反応時の温度、圧力、時間などの制御により行うことができる。エステル化反応時の最終エステル化率は、エステル化反応の温度、圧力、時間はもとより、その他、例えば、ジオールとジカルボン酸の仕込み比、反応生成水やジオールの還留率（または留去速度）などによっても制御できる。さらに具体的な例として、通常のPETを直接重縮合法により製造するのに用いられる連続溶融重合設備を用いて、本発明の共重合ポリエステル用のブレポリマーの製造を行う場合を示すと、エステル化反応時の反応時間を長くして最終エステル化率を高くし、ブレポリマーのAVおよびAV/TEVを低くする方法もあるが、より好ましくはエチレングリコールの還留率を、通常のPETの場合よりも大きく設定したり、エステル化反応温度を高目に設定したりすることで、最終エステル化率を高くし、ブレポリマーのAVおよびAV/TEVを低くする方が、ブレポリマーの生産性の面から望ましい。また、固相重合に供される直前のブレポリマーのAVおよびAV/TEVに関しては、上記のようにブレポリマーの溶融重合時に制御する他に、前述の通りブレポリマーの調湿条件や結晶化条件などを適当に選択することによっても制御できる。

【0038】次に、本発明の共重合ポリエステルを得るためには、上記のように溶融重合により得られたブレポリマーチップを、さらに固相重合処理を施す必要がある。固相重合に供されるブレポリマーチップは、水、水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で吸湿させ、調湿したものであってもよいし、また、あらかじめ固相重合を行う温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行った後、固相重合縮合工程に供給してもよい。このような予備結晶化工程は、ブレポリマーチップを乾燥状態で、通常120~200℃、好ましくは130~180℃の温度に1分間~4時間程度加熱して行うこともでき、あるいは該チップを水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で通常、120~200℃の温度に1分間以上加熱して行うこともでき、さらには、水、水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で吸湿させ、調湿したブレポリマーチップを、通常120~200℃の温度に1分間以上加熱して行うこともできる。ブレポリマーの調湿は、ブレポリマーの含水率が通常0.01~1重量%、好ましくは0.1~0.5重量%の範囲となるように実施される。水分を含有するブレポリマーチップを結晶化工程や固相重合工程に供することにより、本発明の共重合ポリエステルに含まれるアセトアルデヒドの量を、一層低減化することが可能である。

【0039】上記のようなブレポリマーチップが供給される固相重合工程は、少なくとも1段からなり、重合温度が通常190~230℃、好ましくは195~225℃であり、不活性ガス流通法の場合、圧力が通常1Kg/cm<sup>2</sup>G~10mmHg、好ましくは、0.5Kg/cm<sup>2</sup>G~100mmHgの条件下で、窒素、アルゴ

15.

ン、二酸化炭素などの不活性ガス流通下で実施され、減圧法では、圧力が通常0.01~300mmHg、好ましくは0.01~100mmHgの条件下で実施される。固相重合時間は、温度が高いほど短時間で所望の物性に到達するが、通常1~50時間、好ましくは5~30時間、さらに好ましくは10~25時間である。

【0040】以上の固相重合処理の条件を適当に選択することにより、本発明の共重合ポリエステルを得ることができる。このようにして得られた本発明のポリエステルは、PETで一般的に用いられる熔融成形法を用いて、フィルム、シート、容器、その他の包装材料を成形することができる。また、該共重合ポリエステルを少なくとも一軸方向に延伸することにより機械的強度を改善することが可能である。

【0041】延伸フィルムを製造するにあたっては、延伸温度は本発明の共重合ポリエステルのガラス転移温度とそれより70℃高い温度の間に設定すればよく、通常40~170℃、好ましくは60~140℃である。延伸は一軸でも二軸でもよいが、好ましくはフィルム実用物性の点から二軸延伸である。延伸倍率は、一軸延伸の場合であれば通常1.1~10倍、好ましくは1.5~8倍の範囲で行い、二軸延伸の場合であれば、縦方向および横方向ともそれぞれ通常1.1~8倍、好ましくは1.5~5倍の範囲で行えばよい。また、縦方向倍率/横方向倍率は通常0.5~2、好ましくは0.7~1.3である。得られた延伸フィルムは、さらに熱固定して、耐熱性、機械的強度を改善することもできる。熱固定は、通常、緊張下120~融点、好ましくは150~230℃で、通常数秒~数時間、好ましくは数十秒~数分間行われる。

【0042】中空成形体を製造するにあたっては、本発明の共重合ポリエステルから形成したブリフォームを延伸ブロー成形してなるもので、従来よりPETのブロー成形で用いられている装置を用いることができる。具体的には、例えば、射出成形または押出成形で一旦ブリフォームを成形し、そのまま、あるいは口栓部、底部を加工後それを再加熱し、ホットバリソン法あるいはコールドバリソン法などの二軸延伸ブロー成形法が適用される。この場合の成形温度、具体的には成形機のシリンダー各部およびノズルの温度を、通常260~280℃の範囲で、一般のPETの場合より1~10℃低く設定でき、オリゴマー量を低く抑えることが容易である。また、極限粘度の低下も低く抑えることができ、副生するアセトアルデヒドの量も低く抑えることが容易である。延伸温度は、通常70~120℃、好ましくは80~110℃で、延伸倍率は、通常、縦方向に1.5~3.5倍、円周方向に2~5倍の範囲で行えばよい。

【0043】得られた中空成形体は、そのまま使用できるが、特に果汁飲料、ウーロン茶などのように熱充填を必要とする内容液の場合には、一般に、さらにブロー金

16

型内で熱固定し、さらに耐熱性を付与して使用される。熱固定は、通常、圧空等による緊張下、100~200℃、好ましくは120~180℃で、数秒~数時間、好ましくは数秒~数分間行われる。

【0044】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、本実施例中、

「部」は「重量部」を意味する。本実施例で用いた種々の測定法を以下に示す。なお、極限粘度および密度の測定法は前述の通りである。

【0045】(1) イソフタル酸量 (以下「IPA量」という)

常法により加メタノール分解後、生成したジメチルエステル体成分をガスクロマトグラフで定量した。

【0046】(2) ジエチレングリコール量 (以下「DEG量」という)

常法により加水分解し、生成したジオール体成分をガスクロマトグラフで定量した。

【0047】(3) 環状3量体含有量 (以下「CT量」という)

試料200mgを、クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール (容量比3/2) 混液2mlに溶解し、さらにクロロホルム20mlを加えて希釈した。これに、メタノール10mlを加え、試料を再析出させた後、濾過し、濾液を得た。該濾液を乾固後、残渣をジメチルホルムアミド25mlに溶解した液について液体クロマトグラフ法にて分析定量した。

【0048】(4) 末端カルボキシル基濃度 (以下「AV」という。)

共重合ポリエステル試料100mgを、ベンジルアルコール5mlに加熱溶解し、これにクロロホルム5mlを加えて希釈後、フェノールレッドを指示薬とし、0.1N-水酸化ナトリウム/ベンジルアルコール溶液により滴定し、定量した。

【0049】(5) 総末端基濃度 (以下「TEV」という)

以下の式を用いて、極限粘度より算出した。

$TEV = \{2000000 / (1359 \times \text{極限粘度})\}$

(単位: eq/ton)。

【0050】(6) 総末端基に対する末端カルボキシル基の割合 (以下「AV/TEV」という)

AVをTEVで除した値に100を乗じ、百分率表示した (単位: 当量%)。

【0051】(7) ゲルマニウム原子含有量 (以下「Ge量」という)

共重合ポリエステル試料2.0gを硫酸存在下、常法により灰化、完全分解後、蒸留水にて100mlに定容したものについて、発光分光分析法により定量した。

【0052】(8) アンチモン原子含有量 (以下「Sb

量」という)

ゲルマニウム原子含有量の分析と同様にして、発光分光分析法により定量した。

【0053】(9)リン原子含有量(以下「P量」という)

ゲルマニウム原子含有量の分析と同様にして、発光分光分析法により定量した。

【0054】(10)ガラス転移温度( $T_g$ )と低温結晶化温度( $T_c$ )

SEIKO I&E、SSC/580(DSC20)型示差走査型熱量計(セイコー電子工業(株)製)を用い、前述の方法により測定した。

【0055】(11)アセトアルデヒド含有量(以下「AA量」という)

160℃で2時間水抽出後、ガスクロマトグラフで定量した。

【0056】(12)固相重合速度

固相重合品の極限粘度とブレポリマーの極限粘度との差を固相重合時間で除して得られる、固相重合時の単位時間あたりの極限粘度の上昇率をもって、固相重合速度とした(単位:  $dl/g/hr$ )。

【0057】(13)不活性気体流量

不活性気体流量は、単位時間( $hr$ )当りおよび単位樹脂重量( $kg$ )当りの流通した気体量を1気圧、25℃に換算した体積量( $L$ )で示した。

【0058】ブレポリマーの製造例

製造例1

テレフタル酸12560部、イソフタル酸394部、およびエチレングリコール5820部のスラリーを調製し、あらかじめ300部のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを添加し、250℃に保持したエステル化槽に4時間かけて順次供給した。供給終了後、さらに250℃で1時間保持してエステル化反応を進行させた後、半量を重縮合槽に移し、リン酸1.14部(対ポリマー150重量ppm)および二酸化ゲルマニウム0.91部(対ポリマー120重量ppm)を仕込み、250℃から280℃まで漸次昇温するとともに、常圧から漸次減圧し、0.5mmHgに保持した。反応を3時間行った後、生成したブレポリマーを重縮合槽の底部に設けた抜出口よりストランド状に抜き出し、水冷後、チップ状にカットした。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

【0059】製造例2

テレフタル酸を12700部、イソフタル酸を263部用いた以外は、製造例1と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

【0060】製造例3

イソフタル酸を197部、二酸化ゲルマニウムを1.10部(対ポリマー145重量ppm)用いた以外は、製

造例2と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

【0061】製造例4

テレフタル酸ジメチル14850部、イソフタル酸ジメチル150部、エチレングリコール10600部および酢酸マンガ・4水塩2.60部(対ポリマー175ppm)を反応缶に仕込み、160℃から220℃まで4時間かけて漸次昇温し、途中生成するメタノールを留去しながらエステル交換反応を行った。この反応物に、リン酸2.67部(対ポリマー180重量ppm)、二酸化ゲルマニウム1.78部(対ポリマー120重量ppm)を加え、最終的に275℃、0.5mmHg下、重合時間を3時間として、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

【0062】製造例5

リン酸を1.90部(対ポリマー250重量ppm)、二酸化ゲルマニウムの代わりに三酸化アンチモンを2.74部(対ポリマー360重量ppm)用い、重合時間を2.5時間とした以外は、製造例2と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

【0063】製造例6

リン酸を1.06部(対ポリマー140重量ppm)、三酸化アンチモンを2.36部(対ポリマー310重量ppm)用いた以外は、製造例5と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

【0064】製造例7

原料スラリーのフィード終了後のエステル化反応時間を1時間30分とした以外は、製造例5と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

【0065】製造例8

原料スラリーのフィード終了後のエステル化反応時間を40分とした以外は、製造例5と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

【0066】製造例9

テレフタル酸ジメチルを14800部、イソフタル酸ジメチルを225部、エチレングリコールを9600部用いた以外は、製造例4と同様にしてエステル交換反応を行った。この反応物に、酢酸コバルト・4水塩1.26部(対ポリマー85重量ppm)を添加し、リン酸を1.80部(対ポリマー120重量ppm)、二酸化ゲルマニウムの代わりに三酸化アンチモンを4.30部(対ポリマー290重量ppm)用いた以外は、製造例4と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

【0067】製造例10

イソフタル酸を130部、リン酸を1.29部(対ポリ

19

マー170重量ppm)、三酸化アンチモンを2.60部(対ポリマー345重量ppm)用いた以外は、製造例5と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

#### 【0068】製造例11

イソフタル酸を添加しなかった以外は、製造例2と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

#### 【0069】製造例12

イソフタル酸を添加しなかった以外は、製造例5と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

#### 【0070】製造例13

テレフタル酸を12500部、イソフタル酸を814部用いた以外は、製造例2と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

#### 【0071】製造例14

調製スラリー中にジエチレングリコールを350部添加した以外は、製造例2と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

#### 【0072】製造例15

原料スラリーのフィード終了後のエステル化反応時間を30分と短縮した以外は、製造例2と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

#### 【0073】製造例16

原料スラリーのフィード終了後のエステル化反応時間を30分と短縮した以外は、製造例5と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

#### 【0074】製造例17

二酸化ゲルマニウムを0.45部(対ポリマー65重量ppm)用いた以外は、製造例2と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

#### 【0075】製造例18

リン酸を0.674部(対ポリマー90重量ppm)、二酸化ゲルマニウムの代わりに三酸化アンチモンを1.37部(対ポリマー180重量ppm)用いた以外は、製造例2と同様にして、ブレポリマーチップを得た。該ブレポリマーチップの分析結果を表-1に示す。

#### 【0076】実施例1

製造例1で得られたブレポリマーチップ表面を、攪拌結晶化機(Bepex社)にて150℃にて結晶化させた後、静置固相重合塔に移し、20リットル/kg/hの窒素流通下、約150℃で3時間乾燥後、208℃で20時間固相重合し、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-2に示す。

20

#### 【0077】実施例2~13

製造例1~10で得られたブレポリマーチップを用い、実施例1と同様にして、208℃または215℃で、20時間固相重合し、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-2に示す。

#### 【0078】比較例1~10

製造例11~18で得られたブレポリマーチップを用い、実施例1と同様にして、208℃で、20時間または30時間固相重合し、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-2に示す。

#### 【0079】実施例14

実施例1で得られた固相重合チップを用いて、シリンダー各部およびノズルヘッドの温度を270℃、スクリー回転数100rpm、射出時間10秒、金型冷却水温度10℃に設定した東芝(株)製IS-60B型射出成形機で、ブリフォームを成形した。このブリフォームの口栓部を自製結晶化機で加熱結晶化させた後、予熱炉温度90℃、ブロー圧力20kg/cm<sup>2</sup>、成形サイクル10秒に設定した延伸ブロー成形機でブロー成形し、胴部平均肉厚300μm、内容積1リットルの瓶とし、引き続き150℃に設定した金型内で圧空緊張下、10秒間熱固定した。該熱固定瓶の分析結果を表-3に示す。

【0080】また、連続成形試験として、1000本の瓶を連続成形したが、射出、吹き込み、および熱固定のいずれの金型にも汚染は認められなかった。さらに、熱充填試験として、90℃で殺菌し、85℃まで放冷したオレンジ果汁液を該熱固定瓶に充填し、密栓後15分間倒置した後の瓶の変形を観察したが、液漏れや、口栓部、肩部および胴部などの変形は全く認められなかった。

#### 【0081】実施例15~25

実施例3~13で得られた固相重合チップを用い、射出成形機のシリンダー各部およびノズルヘッドの温度を265℃または275℃とした以外は、実施例14と同様にして熱固定瓶を成形した。該瓶の分析結果を表-3に示す。また、実施例14と同様な連続成形試験を行い、成形後の金型を観察したが、いずれの固相重合チップを用いた場合にも、射出、吹き込み、および熱固定のいずれの金型にも汚染は認められなかった。さらに、実施例14と同様な熱充填試験を行ったが、いずれの固相重合チップを用いた熱固定瓶においても、液漏れや、口栓部、肩部および胴部などの変形は全く認められなかった。

#### 【0082】比較11~22

比較例1~10で得られた固相重合チップを用い、射出成形機のシリンダー各部およびノズルヘッドの温度を270℃または275℃とした以外は、実施例14と同様にして熱固定瓶を成形した。該瓶の分析結果を表-3に示す。

【0083】なお、比較例2および比較例4の固相重合チップを用い、シリンダー各部およびノズルヘッドの温度を270℃として射出成形をした場合には、白化したブリフォームしか得られず、良好な成形は行えなかった。この原因として、該固相重合チップは、イソフタル酸成分が共重合されていないために融点が高く、射出成形温度270℃では、完全には溶融しえなかったことが考えられる。

【0084】また、実施例14と同様な連続成形試験を行い、成形後の金型を観察した。比較例5の固相重合チップを用いた場合には、射出、吹き込み、および熱固定のいずれの金型にも汚染は認められなかった。比較例5以外の固相重合チップを用いた場合には、程度の違いはあるものの、いずれの場合も、白い薄膜状の付着物が認められた。目視観察では、成形体中の環状3量体の含有量が多いものほど、金型の汚染は顕著になる傾向にあった。

【0085】さらに、実施例14と同様な熱充填試験を行った。比較例5で得られた固相重合チップ、および比較例6で得られた固相重合チップを用いて成形した熱固定瓶では、肩部や胴部が大きく変形するとともに、口栓部からの液漏れが認められた。比較例5、比較例6以外の固相重合チップを用いた熱固定瓶においては、液漏れや、口栓部、肩部および胴部などの変形は全く認められなかった。

#### 【0086】実施例26

実施例3で得られた固相重合チップを用いて、シリンダー各部およびノズルの各部の温度を275℃、スクリュ一回転数40rpm、押出量80g/分に設定した30mmφ押出機で肉厚300μmのシートを成形した。連続的に10時間押出成形を継続したが、冷却ドラムの汚染はほとんど認められなかった。さらに、この押出シートを槽内90℃に設定したロング二軸延伸機（T. M. Long社製）で3×3倍に同時に二軸延伸した後、緊張下、オープン中、200℃で120秒間熱固定し、30μm肉厚の延伸フィルムを得た。該フィルムの分析結果を表-4に示す。

#### 【0087】実施例27～30

実施例3、実施例6、実施例8、および実施例12で得られた固相重合チップを用いて、シリンダー各部およびノズルの各部の温度を270℃または275℃とし、実施例26と同様にして、肉厚300μmのシートを成形した。連続的に10時間押出成形を継続したが、いずれの固相重合チップを用いた場合にも、透明なシートを良

好に成形でき、冷却ドラムの汚染はほとんど認められなかった。さらに、これらの押出シートを用いて、実施例26と同様にして、30μm肉厚の熱固定二軸延伸フィルムを得た。該フィルムの分析結果を表-4に示す。

#### 【0088】比較例23～24

比較例1で得られた固相重合チップを用いて、シリンダー各部およびノズルの各部の温度を270℃または275℃とし、実施例26と同様にして、肉厚300μmのシートを成形した。シリンダー各部およびノズルの各部の温度を275℃とした場合には、透明なシートが得られたが、連続的に10時間押出成形を継続したところ、冷却ドラムに白い薄膜状の付着物が認められた。さらに、この押出シートを用いて、実施例26と同様にして、30μm肉厚の熱固定二軸延伸フィルムを得た。該フィルムの分析結果を表-4に示す。一方、シリンダー各部およびノズルの各部の温度を270℃とした場合には、白化したシートが得られ、良好な成形は行えなかった。この原因として、該固相重合チップは、イソフタル酸成分が共重合されていないために融点が高く、射出成形温度270℃では、完全には溶融しえなかったことが考えられる。

【0089】以上の実施例に示したように、本発明の共重合ポリエステルは、オリゴマー含量が少ない上、成形時のオリゴマー副生量も少ない。また、ホモPETに比べて、低温で成形できるために、一層、成形時のオリゴマー副生量を少なくすることができる。したがって、本発明の共重合ポリエステルを成形した場合には、金型汚染が発生しにくいいため、成形品を製造する際に成形装置を頻繁に洗浄する必要がなく、ボトル、フィルム、シートなどの成形品の生産性を向上させることができる。しかも、本発明の共重合ポリエステルは、耐熱性、機械的強度などに優れており、耐熱性を要する果汁飲料用容器などの成形材料として好適である。

【0090】さらに、本発明の共重合ポリエステルは、その製造過程の固相重合工程における、オリゴマーの含有量の減少速度が速いため、従来のホモPETに比較し、短時間で目的のオリゴマー含有量とすることができるとのみならず、加えて、極限粘度の上昇速度が速いため、従来のホモPET同等ないしはより短時間で、目的の極限粘度とすることができるとするため、非常に生産性が高い。

#### 【0091】

【表1】

10

20

30

40

表-1

	組成		極限粘度 (dl/g)	TEV (eq/ton)	AV (eq/ton)	AV/ TEV (当量%)	Ge量 (重量ppm)	Sb量 (重量ppm)	P量 (重量ppm)	CT量 (重量%)
	IPA量 (モル%)	DEG量 (モル%)								
製造例 1	3.0	2.0	0.56	124	24.3	19.6	41	0	22	0.92
" 2	2.0	2.0	0.56	124	23.8	19.2	43	0	23	0.94
" 3	1.5	1.7	0.57	121	20.2	16.7	53	0	27	0.96
" 4	1.0	2.2	0.58	118	16.1	13.6	48	0	30	0.97
" 5	2.0	2.0	0.56	124	24.0	19.4	0	240	76	0.93
" 6	2.0	2.0	0.55	128	18.2	14.2	0	213	43	0.93
" 7	2.0	2.0	0.56	124	12.8	10.3	0	238	75	0.93
" 8	2.0	2.0	0.58	118	26.5	22.5	0	240	75	0.93
" 9	1.5	1.7	0.55	128	27.5	21.5	0	191	37	0.95
" 10	1.0	2.3	0.56	124	21.1	17.0	0	230	51	0.95

【表2】

表-1 (つづき)

	組成		極限粘度 (dl/g)	TEV (eq/ton)	AV (eq/ton)	AV/ TEV (当量%)	Ge量 (重量ppm)	Sb量 (重量ppm)	P量 (重量ppm)	CT量 (重量%)
	IPA量 (モル%)	DEG量 (モル%)								
製造例11	0.0	2.0	0.56	124	24.1	19.4	43	0	24	1.01
" 12	0.0	2.0	0.56	124	23.7	19.1	0	242	75	1.00
" 13	6.0	2.4	0.58	118	24.0	20.3	43	0	24	0.88
" 14	2.0	4.0	0.58	118	23.3	19.7	43	0	23	0.88
" 15	2.0	2.0	0.56	124	32.9	26.5	44	0	23	0.94
" 16	2.0	2.0	0.55	128	32.5	25.4	0	239	76	0.93
" 17	2.0	2.0	0.56	124	23.3	18.8	25	0	20	0.94
" 18	2.0	2.0	0.56	124	23.6	19.0	0	120	28	0.93

表-2

	固相重合条件			組成		極限 粘度 (dl/g)	TV (cc/ (ml)	AV (cc/ (ton)	AV/TV (当量)	Ce量 (重量 ppm)	Sb量 (重量 ppm)	P量 (重量 ppm)	CT量 (重量)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	Tg (°C)	AA量 (重量 ppm)	固相重合 速度 (dl/g/ hr)
	固相重合 に供した 材料	温度 (°C)	時間 (hr)	IPA量 (%)	DGE量 (%)												
実施例1	数例1	208	20	3.0	2.0	0.80	73.8	13.2	17.9	41	0	22	0.31	1.402	76.6	2.3	0.012
" 2	" 1	215	20	3.0	2.0	0.87	65.3	10.3	15.8	41	0	22	0.25	1.405	76.8	2.0	0.016
" 3	" 2	208	20	2.0	2.0	0.80	73.8	12.6	17.1	43	0	23	0.30	1.404	77.0	2.1	0.012
" 4	" 2	215	20	2.0	2.0	0.87	65.3	9.7	14.9	43	0	23	0.24	1.406	77.2	2.0	0.016
" 5	" 3	208	20	1.5	1.7	0.79	75.2	11.2	14.9	53	0	27	0.24	1.404	77.3	2.1	0.011
" 6	" 4	208	20	1.0	2.2	0.74	82.7	7.4	8.9	48	0	30	0.25	1.403	77.5	2.1	0.080
" 7	" 5	208	20	2.0	2.0	0.78	76.6	13.0	17.0	0	240	76	0.28	1.404	77.1	2.1	0.011
" 8	" 5	215	20	2.0	2.0	0.83	69.9	10.2	14.6	0	240	76	0.23	—	—	—	0.014
" 9	" 6	208	20	2.0	2.0	0.74	82.7	8.3	10.0	0	213	43	0.23	—	—	—	0.085
" 10	" 7	208	20	2.0	2.0	0.70	91.6	6.6	7.2	0	238	75	0.24	—	—	—	0.070
" 11	" 8	208	20	2.0	2.0	0.85	67.5	16.8	24.9	0	240	75	0.36	—	—	—	0.014
" 12	" 9	208	20	1.5	1.7	0.77	76.0	13.9	17.8	0	191	37	0.34	—	—	—	0.011
" 13	" 10	208	20	1.0	2.3	0.76	76.5	8.6	12.1	0	220	51	0.25	—	—	—	0.010

【表4】

【0094】



表-2 (つづき)

	固相重合条件			組成		極限 粘度 (dl/g)	TBV (eq/ ton)	AV (eq/ ton)	Al/TBV (当量)	Ca量 (重量 ppm)	Sb量 (重量 ppm)	P量 (重量 ppm)	Cl量 (重量%)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	Tg (°C)	AA量 (重量 ppm)	固相重合 速度 (dl/g/ hr)
	固相重合 に供した 材料	温度 (°C)	時間 (hr)	IPA量 (wt%)	DGE量 (wt%)												
比較例1	208	20	20	0.0	2.0	0.78	78.6	12.8	18.7	43	0	24	0.44	1.402	77.7	2.1	0.011
" 2	" 11	208	30	0.0	2.0	0.85	87.5	10.0	14.8	43	0	24	0.33	1.405	77.9	2.0	0.007
" 3	" 12	208	20	0.0	2.0	0.75	73.5	13.1	18.5	0	242	75	0.40	—	—	2.1	0.010
" 4	" 12	208	30	0.0	2.0	0.83	80.0	11.1	15.9	0	242	75	0.30	—	—	2.0	0.000
" 5	" 13	208	20	6.0	2.4	0.83	89.9	10.8	15.5	43	0	24	0.27	1.400	72.5	2.2	0.013
" 6	" 14	208	20	2.0	4.0	0.83	89.9	11.1	15.9	43	0	23	0.39	1.397	72.3	2.8	0.013
" 7	" 15	208	20	2.0	2.0	0.83	89.9	20.3	23.0	44	0	23	0.50	—	—	—	0.014
" 8	" 16	208	20	2.0	2.0	0.83	89.9	18.9	28.4	0	239	76	0.57	—	—	—	0.014
" 9	" 17	208	20	2.0	2.0	0.73	84.3	13.3	15.8	25	0	20	0.60	—	—	—	0.005
" 10	" 18	208	20	2.0	2.0	0.68	83.6	10.5	11.2	0	120	28	0.51	—	—	—	0.000

表-3

	使用した 固相重合 利エタガ	プリフォーム成形		中空成形器				金型汚染の 改良効果	熱充満試験 の結果
		温度 (°C)	プリフォームの 外観	極限粘度 (dl/g)	C.T.量 (重量%)	T.g (°C)	T.c (°C)	AA量 (重量ppm)	
実施例14	実施例1	270	○	0.77	0.34	76.6	158	9.8	○
" 15	" 3	275	○	0.77	0.34	77.0	156	10.8	○
" 16	" 4	265	○	0.85	0.26	77.3	159	8.9	○
" 17	" 5	275	○	0.75	0.29	77.0	156	11.4	○
" 18	" 6	275	○	0.70	0.30	77.4	155	11.5	○
" 19	" 7	275	○	0.75	0.32	77.1	135	11.2	○
" 20	" 8	265	○	0.81	0.25	—	—	—	○
" 21	" 9	275	○	0.71	0.27	—	—	—	○
" 22	" 10	275	○	0.65	0.30	—	—	—	○
" 23	" 11	275	○	0.75	0.41	—	—	—	○
" 24	" 12	275	○	0.74	0.38	—	—	—	○
" 25	" 13	275	○	0.73	0.29	77.5	132	11.0	○

プリフォームの外観 ○: 良好 ×: 不良  
金型汚染の改良効果 ○: 良好 ×: 不良  
熱充満試験の結果 ○: 良好 ×: 不良

【表6】

表-3 (つづき)

	使用した 固相重合 剤(g/g)	プリフォーム成形		中空成形容器					金型汚染の 改良効果	熱充填試験 の結果
		温度 (°C)	プリフォームの 外観	極限粘度 (dl/g)	CT量 (重量%)	Tg (°C)	Tc (°C)	AA量 (重量ppm)		
比較例11	比較例1	275	○	0.74	0.56	77.8	155	12.0	×	○
" 12	" 2	275	○	0.81	0.46	77.9	157	11.7	×	○
" 13	" 2	270	×	(白化)	—	—	—	—	—	—
" 14	" 3	275	○	0.72	0.51	—	—	12.1	×	○
" 15	" 4	275	○	0.79	0.44	—	—	11.5	×	○
" 16	" 4	270	×	(白化)	—	—	—	—	—	—
" 17	" 5	275	○	0.79	0.36	72.4	183	11.0	○	×
" 18	" 6	275	○	0.78	0.47	72.4	181	11.5	×	×
" 19	" 7	275	○	0.78	0.62	—	—	—	×	○
" 20	" 8	275	○	0.79	0.65	—	—	—	×	○
" 21	" 9	275	○	0.70	0.70	—	—	—	×	○
" 22	" 10	275	○	0.65	0.59	—	—	—	×	○

プリフォームの外観 ○: 良好 ×: 不良  
金型汚染の改良効果 ○: 良好 ×: 不良  
熱充填試験の結果 ○: 良好 ×: 不良

表-4

	使用した 固相重合 ポリエステル	シート成形		二軸延伸シート		金型汚染の 改良効果
		温度 (°C)	シートの外観	極限粘度 (dl/g)	CT量 (重量%)	
実施例26	実施例3	275	○	0.76	0.35	○
" 27	" 3	270	○	0.77	0.33	○
" 28	" 6	275	○	0.69	0.31	○
" 29	" 8	275	○	0.74	0.26	○
" 30	" 12	275	○	0.73	0.30	○
比較例23	比較例1	275	○	0.73	0.58	×
" 24	" 1	270	× (白化)	—	—	—

シートの外観      ○:良好      ×:不良  
金型汚染の改良効果      ○:良好      ×:不良

【0098】

【発明の効果】本発明の共重合ポリエステルは、オリゴマー含量が少ない上、成形時のオリゴマー副生量も少ない。また、ホモPETに比べて、低温で成形できるために、一層、成形時のオリゴマー副生量を少なくすることができる。したがって、本発明の共重合ポリエステルの成形した場合には、金型汚染が発生しにくい。成形品を製造する際に成形装置を頻りに洗浄する必要がなく、ボトル、フィルム、シートなどの成形品の生産性を向上させることができる。しかも、本発明の共重合ポリエステルは、耐熱性、機械的強度などに優れており、耐\*

\*熱性を要する果汁飲料用容器などの成形材料として好適である。

【0099】さらに、本発明の共重合ポリエステルは、その製造過程の固相重合工程における、オリゴマー含有量の減少速度が速いため、従来のホモPETに比較し、短時間で目的のオリゴマー含有量とすることができるのみならず、加えて、極限粘度の上昇速度が速いため、従来のホモPET同等ないしはより短時間で、目的の極限粘度とすることができるため、非常に生産性が高い。

【0100】以上の点から、本発明の共重合ポリエステルは、その工業的価値が高い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

B 2 9 K 67:00

B 2 9 L 7:00

22:00

C 0 8 L 67:00

(72)発明者 松本 一志

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地  
三菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 木代 修

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地  
三菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 平原 拓治

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地  
三菱化成株式会社総合研究所内

(56)参考文献 特開 昭58-189227(JP, A)

特開 昭57-16024(JP, A)